

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT


ERKLÄRUNG ÜBER DIE NICHTERSTELLUNG EINES INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHTS

(Artikel 17 (2) a) und Regeln 13ter. 1 c) und 39 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts. P15279WO / P 1378WO	WICHTIGE ERKLÄRUNG	Absenddatum (Tag/Monat/Jahr) 20/08/2001
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 01/03892	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 05/04/2001	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 18/04/2000
Internationale Patentklassifikation (IPC) oder nationale Klassifikation und IPC		C03C17/22, C03C17/28
Anmelder SCHOTT GLAS		

Die Internationale Recherchenbehörde erklärt gemäß Artikel 17(2)a), daß für die internationale Anmeldung aus den nachstehend aufgeführten Gründen kein internationaler Recherchenbericht erstellt wird.

1. ☐ Der Gegenstand der internationalen Anmeldung betrifft folgende Gebiete:
- a. ☐ wissenschaftliche Theorien.
 - b. ☐ mathematische Theorien.
 - c. ☐ Pflanzensorten.
 - d. ☐ Tierarten.
 - e. ☐ im wesentlichen biologische Verfahren zur Züchtung von Pflanzen und Tieren mit Ausnahme mikrobiologischer Verfahren und der mit Hilfe dieser Verfahren gewonnenen Erzeugnisse.
 - f. ☐ Pläne, Regeln und Verfahren für eine geschäftliche Tätigkeit.
 - g. ☐ Pläne, Regeln und Verfahren für rein gedankliche Tätigkeiten.
 - h. ☐ Pläne, Regeln und Verfahren für Spiele.
 - i. ☐ Verfahren zur chirurgischen oder therapeutischen Behandlung des menschlichen Körpers.
 - j. ☐ Verfahren zur chirurgischen oder therapeutischen Behandlung des tierischen Körpers.
 - k. ☐ Diagnostizierverfahren zur Anwendung am menschlichen oder tierischen Körper.
 - l. ☐ bloße Wiedergabe von Informationen.
 - m. ☐ Programme von Datenverarbeitungsanlagen, in bezug auf die die internationale Recherchenbehörde nicht für die Durchführung einer Recherche über den Stand der Technik ausgerüstet ist.
2. ☒ Die folgenden Teile der internationalen Anmeldung entsprechen nicht den vorgeschriebenen Anforderungen so daß eine sinnvolle Recherche nicht durchgeführt werden kann:
- ☐ die Beschreibung ☒ die Ansprüche ☐ die Zeichnungen
3. ☐ Das Protokoll der Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenzen entspricht nicht dem in Anlage C der Verwaltungsvorschriften vorgeschriebenen Standard, so daß eine sinnvolle Recherche nicht durchgeführt werden kann.
- ☐ Die schriftliche Form wurde nicht eingereicht bzw. entspricht nicht dem Standard.
- ☐ Die computerlesbare Form wurde nicht eingereicht bzw. entspricht nicht dem Standard.
4. Weitere Bemerkungen: s. Anlage

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040 Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Katarina Faux
---	---

THIS PAGE BLANK (USPTO)

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 203

Besitzen irgendein Glas-Grundkörper und eine Beschichtung unterschiedliche Zusammensetzungen, so bildet sich z.B. beim Erhitzen automatisch eine Spannung zwischen dem Grundkörper und der Beschichtung, wobei je nach Unterscheid im Ausdehnungskoeffizienten des Grundkörpers und der Beschichtung entweder eine Zug- oder eine Druck-Spannung entsteht.

Die beanspruchten Merkmale der vorliegenden Anmeldung besitzen keinerlei technische Bedeutung und können somit nicht als Unterscheidungsmerkmal zum Stand der Technik herangezogen werden.

Der vorliegende Anmeldungsgegenstand ist derart weit gefasst, dass keine bedeutungsvolle Recherche durchgeführt werden kann.

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, daß Patentansprüche auf Erfindungen, für die kein internationaler Recherchenbericht erstellt wurde, normalerweise nicht Gegenstand einer internationalen vorläufigen Prüfung sein können (Regel 66.1(e) PCT). In seiner Eigenschaft als mit, der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde wird das EPA also in der Regel keine vorläufige Prüfung für Gegenstände durchführen, zu denen keine Recherche vorliegt. Dies gilt auch für den Fall, daß die Patentansprüche nach Erhalt des internationalen Recherchenberichtes geändert wurden (Art. 19 PCT), oder für den Fall, daß der Anmelder im Zuge des Verfahrens gemäß Kapitel II PCT neue Patentansprüche vorlegt. Nach Eintritt in die regionale Phase vor dem EPA kann jedoch im Zuge der Prüfung eine weitere Recherche durchgeführt werden (Vgl. EPA-Richtlinien C-VI, 8.5), sollten die Mängel behoben sein, die zu der Erklärung gemäß Art. 17 (2) PCT geführt haben.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

(PCT Article 18 and Rules 43 and 44)

10/018977

Applicant's or agent's file reference ART	FOR FURTHER ACTION		see Notification of Transmittal of International Search Report (Form PCT/ISA/220) as well as, where applicable, item 5 below.
International application No. PCT/EP 01/ 02892	International filing date (day/month/year) 27/02/2001	(Earliest) Priority Date (day/month/year) 29/02/2000	
Applicant A. R. T.			

This International Search Report has been prepared by this International Searching Authority and is transmitted to the applicant according to Article 18. A copy is being transmitted to the International Bureau.

This International Search Report consists of a total of 4 sheets.
☒ It is also accompanied by a copy of each prior art document cited in this report.

1. Basis of the report

- a. With regard to the **language**, the international search was carried out on the basis of the international application in the language in which it was filed, unless otherwise indicated under this item.

☐ the international search was carried out on the basis of a translation of the international application furnished to this Authority (Rule 23.1(b)).

- b. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international search was carried out on the basis of the sequence listing :

☐ contained in the international application in written form.

☐ filed together with the international application in computer readable form.

☐ furnished subsequently to this Authority in written form.

☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.

☐ the statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.

☐ the statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished

2. ☐ **Certain claims were found unsearchable** (See Box I).

3. ☐ **Unity of invention is lacking** (see Box II).

4. With regard to the **title**,

☒ the text is approved as submitted by the applicant.

☐ the text has been established by this Authority to read as follows:

RECEIVED
MAY 01 2002
TC 1700

5. With regard to the **abstract**,

☒ the text is approved as submitted by the applicant.

☐ the text has been established, according to Rule 38.2(b), by this Authority as it appears in Box III. The applicant may, within one month from the date of mailing of this international search report, submit comments to this Authority.

6. The figure of the **drawings** to be published with the abstract is Figure No.

☒ as suggested by the applicant.

☐ because the applicant failed to suggest a figure.

☐ because this figure better characterizes the invention.

1
☐ None of the figures.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/02892

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B29D30/48 B21F37/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B21F B29D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 1 665 853 A (LEGUILLON CHARLES W) 10 April 1928 (1928-04-10) page 1, line 78 -page 2, line 32 figures 1,3,5,7	1-11
Y	US 4 772 351 A (THOMPSON GLEN R ET AL) 20 September 1988 (1988-09-20) column 3, line 37 -column 4, line 4 figures 3,4	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 August 2001

Date of mailing of the international search report

28. 11 2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bibollet-Ruche, D

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP 01/02892

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International Search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

1-13

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. Claims: 1-13

the moving means of the segments of a bead former.

2. Claims: 14-19

the gripping means of a bead former.

3. Claims: 20-25

a guide assembly for guiding springy elongate material.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/02892

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
---	---------------------	----------------------------	---------------------

US 1665853 A 10-04-1928 NONE

US 4772351 A 20-09-1988 CA 1280679 A 26-02-1991

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
25. Oktober 2001 (25.10.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/79128 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C03C 17/22**,
17/28

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/03892

(22) Internationales Anmeldedatum:
5. April 2001 (05.04.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 19 355.2 18. April 2000 (18.04.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
AU, GB, IE, IL, IN, JP, KE, KP, KR, NZ, SG, TZ, UG,
US, ZA): **SCHOTT GLAS** [DE/DE]; Hattenbergstrasse 10,
55122 Mainz (DE).

(71) Anmelder (nur für AU, BB, BF, BJ, BZ, CF, CG, CI, CM,
GA, GB, GD, GE, GH, GM, GN, GW, IE, IL, IN, KE, KG,
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, MG, ML, MN, MR, MW, MZ,
NE, NZ, SD, SG, SL, SN, SZ, TD, TG, TT, TZ, UG, VN, ZA,
ZW): **CARL-ZEISS-STIFTUNG trading as SCHOTT
GLAS** [DE/DE]; Hattenbergstrasse 10, 55122 Mainz (DE).

(71) Anmelder (nur für BB, BF, BJ, BZ, CF, CG, CI, CM, GA,
GD, GE, GH, GM, GN, GW, JP, KE, KG, KZ, LC, LK, LR,
LS, MG, ML, MN, MR, MW, MZ, NE, SD, SL, SN, SZ, TD,
TG, TT, TZ, UG, VN, ZW): **CARL-ZEISS-STIFTUNG**
[DE/DE]; 89518 Heidenheim (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **WEBER, Andreas**

[DE/DE]; Max-Planck-Strasse 59, 55124 Mainz (DE).
BÜRKLE, Roland [DE/DE]; Am Eselsborn 15, 55268
Nieder-Olm (DE). **DEUTSCHBEIN, Silke** [DE/DE]; Wal-
laustrasse 79, 55118 Mainz (DE). **HABECK, Andreas**
[DE/DE]; Karl-Zuckmayer-Strasse 1, 55257 Budenheim
(DE). **MAUCH, Reiner** [DE/DE]; Kurpfalzstrasse 22,
55218 Ingelheim (DE).

(74) Anwalt: **DR. WEITZEL & PARTNER**; Friedenstrasse
10, 89522 Heidenheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU,
CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit einer Erklärung gemäss Artikel 17 Absatz 2 Buchstabe
a; ohne Zusammenfassung; Bezeichnung von der Interna-
tionalen Recherchenbehörde nicht überprüft

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: GLASS BODY WITH IMPROVED STRENGTH

(54) Bezeichnung: GLASKÖRPER MIT ERHÖHTER FESTIGKEIT

(57) Abstract:

(57) Zusammenfassung:

WO 01/79128 A2



1

2

3

4

Glaskörper mit erhöhter Festigkeit

Die Erfindung betrifft Glaskörper jeglicher Gestalt, beispielsweise in Form flacher Scheiben oder in dreidimensionaler Form größerer Dickenabmessungen.

Solche Glaskörper verlangen bei zahlreichen Anwendungen eine besonders hohe Festigkeit, insbesondere eine Oberflächenfestigkeit. Um diese zu erreichen, kommen chemische oder thermische Behandlungen in Betracht.

Bei der thermischen Härtung des Glases werden an der Oberfläche Druckspannungen eingefroren, während im Kern aufgrund der niedrigeren Kühlrate Zugspannungen eingefroren werden. Die Breite der Druckspannungszone beträgt etwa $1/5$ der Glasdicke. Das thermische Härten ist jedoch auf Scheiben mit Dicken > 3 mm beschränkt.

Im Gegensatz zum thermischen Härten beruht das chemische Härten darauf, daß die Druckspannungen in der Glasoberfläche durch eine Veränderung der Zusammensetzung des Oberflächenbereichs gegenüber dem Glasinneren erzielt werden. In den meisten Fällen wird diese Veränderung durch einen Alkaliionenaustausch bei Temperaturen unterhalb der Transformationstemperatur T_g erreicht. Das Glas wird dabei in einer Kaliumnitratschmelze etwa $50 - 150^\circ\text{C}$ unterhalb T_g mehrere Stunden behandelt. Durch den Austausch von Na gegen K entsteht eine Druckspannungszone, deren Tiefe ca. $60 - 150 \mu\text{m}$ beträgt. Auch dieses Verfahren ist deshalb auf dickere Gläser $> 0,7$ mm beschränkt. Außerdem muß nach dem chemischen Härten das Glas für optische oder elektronische Anwendungen unbedingt poliert werden. Dieser Prozeßschritt verteuert wiederum die Fertigung und führt bei dünnen Gläsern ($< 0,3$ mm) zudem zu hohen Verlusten wegen Bruch.

Für dünne Gläser, wie sie insbesondere für Displays oder zur Datenspeicherung oder für elektronische Anwendungen eingesetzt werden, sind die genannten Verfahren deshalb nicht anzuwenden.

5 Bei einer geringen Dicke des Glases, insbesondere bei Dicken < 1 mm, oder aufgrund des Herstellungsprozesses bei dreidimensionalen Glaskörpern scheiden die bisher bekannten Verfahren zur Festigkeitserhöhung von Glas, wie das thermische und chemische Härten, aus, weil diese Verfahren zu zeitaufwendig sind, oder eine für optische,
10 elektrische, elektronische und optoelektronische Anwendungen unbrauchbare Oberfläche erzeugen, die mit einem aufwendigen Polierverfahren nachgearbeitet werden muß. Insbesondere bei Anwendungen, in denen sehr dünnes Glas ($< 0,3$ mm) eingesetzt wird, ist eine Erhöhung der Festigkeit besonders wichtig, da dieses sonst zu leicht
15 zerbricht. Außerdem ist das thermische Härten nur bei Gläsern mit einem thermischen Ausdehnungskoeffizienten von > 7 ppm/°C möglich. Gerade in den o.a. Anwendungen werden aufgrund der geforderten thermischen Geometriestabilität Gläser mit einem thermischen Ausdehnungskoeffizienten von < 7 ppm/°C verwendet.

20 Die relativ geringe praktische Festigkeit von Glas im Vergleich zur theoretischen Festigkeit wird insbesondere durch Verletzungen und Defekte der Glasoberfläche verursacht. Daher liegt es nahe, die Oberfläche durch eine Beschichtung zu schützen. So beschreibt DE 36 15 227 A1 ein
25 Verfahren, mit dem Flachglas mit einem kratzfesten Splitterüberzug aus Kunststoff beschichtet wird, wobei ein Kunststoffpulver auf der noch heißen Glasoberfläche aufgeschmolzen wird. Mit diesem Verfahren wird jedoch keine Oberflächengüte erreicht, die für Glassubstrate zur Verwendung in Displays oder für Datenträger ausreichend ist.

30

US-PS 5,476,692 beschreibt ein Verfahren zur Verbesserung der Festigkeit von Behältern aus Glas unter Verwendung eines organischen Harzes, welches durch Polymerisation auf dem Glas hergestellt wird. Mit diesem Verfahren wird zwar die Oberfläche des Glases geschützt und damit gegen Stoß und Druck von außen stabiler, aber eine Erhöhung der Glasfestigkeit durch den Aufbau einer Druck- oder Zugspannung in der Schicht oder im Glas ist nicht beschrieben.

Auch US-PS 5,455,087 beschreibt ein Verfahren zur Erhöhung der Festigkeit von Glasbehältern durch Polymerisation auf der Glasoberfläche. Auch hier wird die Erhöhung der Festigkeit lediglich durch die mechanische Schutzwirkung erzielt und nicht, wie im erfindungsgemäßen Verfahren beschrieben, durch eine mechanische Vorspannung der Polymerschicht. Auch auf die Bedeutung der Weiterreißfestigkeit der Polymere wird in den bisher vorhandenen Schriften nicht eingegangen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen Glaskörper jeglicher Art und Gestalt mit einer höheren Festigkeit auszustatten. Insbesondere soll eine hohe Oberflächenfestigkeit erzielt werden, bei möglichst geringem Herstellungsaufwand und niedrigen Herstellungskosten.

Diese Aufgabe wird durch die Merkmale der unabhängigen Ansprüche gelöst.

Die Erfindung geht somit aus von einem Glaskörper, der aus einem Grundkörper sowie einer auf diesen aufgebrachte Schicht aufgebaut ist. Dabei wird jedoch dafür gesorgt, daß die aufgebrachte Schicht unter einer definierten Druckspannung oder unter einer definierten Zugspannung steht. Dabei hat die Schicht entweder eine ihr eigene Spannung, die bereits beim Aufbringen auf die Glasoberfläche wirksam wird, oder aber sie erhält diese Spannung durch eine Nachbehandlung.

Beim Aufbringen einer Schicht, die unter Druckspannung steht, muß die von außen angelegte Zugspannung diese Druckspannung erst überwinden, bevor es zum Bruch des Glases kommt. Steht die aufgebrachte Schicht dagegen unter Zugspannung, wird im oberflächennahen Bereich des Glases eine Druckspannung erzeugt. Auch diese muß beim Anlegen einer äußeren Zugspannung zunächst überwunden werden, bevor es zum Glasbruch kommt.

Diese definiert mechanisch vorgespannte Schicht kann aus organischen, anorganischen und organisch/anorganischen Materialien bestehen. Neben der mechanischen Vorspannung der aufgebrachten Schicht ist bei polymeren Schichten die Weiterreißfestigkeit des Polymers eine wichtige Größe, um die mechanische Stabilität des Polymer/Glasverbundes zu erhöhen. Beim erfindungsgemäßen Verfahren gewährleistet also das ausgewählte Material, die Art und Weise der Beschichtung, bzw. eine geeignete Nachbehandlung die Erzeugung einer definierten mechanischen Schichtspannung. Als mögliche Verfahren zur Beschichtung können Tauchbeschichtungen, Aufschleudern, Aufwalzen, Aufsprühen und Vakuumverfahren, wie Sputtern, Plasmapolymerisation, oder plasmaunterstützte chemische Abscheidungen aus der Dampfphase (PECVD) eingesetzt werden.

Als Schichtmaterialien kommen somit alle Materialien in Frage, die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erzeugt werden können. Als organische Polymere können Thermoplaste, Duroplaste und Elastomere verwendet werden. So können Polymere wie z.B. Polyvinylalkohole, Polyacrylate, Polyarylate, Polyester, Polysilikone etc. oder auch sogenannte Ormocere und Nanopartikel enthaltende Materialien durch das erfindungsgemäße Verfahren so auf das Glas aufgebracht werden, daß definierte Zug- oder Druckspannungen eingestellt sind. Dies geschieht zum einen durch die Auswahl des geeigneten Polymeres hinsichtlich Molekulargewicht,

Hydrolysegrad, Reinheit, vernetzbare funktionelle Gruppen und durch eine entsprechende Nachbehandlung, welche thermisch oder photochemisch (z.B. UV-Härtung) oder autokatalytisch erfolgen kann. Die Erzeugung der Schichtspannung erfolgt hierbei durch die Trocknung und Vernetzung des Polymers. Dieser Prozeß beeinflußt auch die Weiterreißfestigkeit (ASTM D 264) des Polymers. Bei einer bevorzugten Ausführung liegt der Bereich der Weiterreißfestigkeit bei 10 N/mm in einer besonders bevorzugten liegt diese im Bereich von 11 - 15 N/mm. Werte über 10 N/mm bedeuten, daß es sich um sogenannte "kerbfeste" Elastomere handelt, die eine deutlich höhere Ein- und Weiterreißfestigkeit aufweisen als Standardprodukte.

Um eine höhere Festigkeit und eine hohe chemische Beständigkeit zu erzielen, kann das Glassubstrat auch mehrfach beschichtet werden. So wird eine erste Schicht aufgebracht, die unter eine definierten Zug- oder Druckspannung steht. Um diese mechanisch vorgespannte Schicht z.B. gegenüber Chemikalien resistenter zu machen, wird eine zweite Schicht aufgebracht, die diesen Schutz ausübt.

Mit dem Sputterverfahren ist durch eine geeignete Wahl der Prozeßparameter ebenfalls die Einstellung einer bestimmten Schichtspannung möglich. Hierfür kommen dann Materialien wie Metalloxide (z.B. Aluminiumoxid), Metallnitride (z.B. Aluminiumnitrid), Metalloxinitride (z.B. $\text{Al}_x\text{O}_y\text{N}_z$), Metallcarbide, Metalloxycarbide, Metallcarbonitride, Halbleiteroxide (z.B. Siliciumoxid), Halbleiternitride (z.B. Siliziumnitrid), Halbleiteroxinitride (z.B. SiO_xN_y), Halbleitercarbide, Halbleiteroxycarbide (z.B. SiO_xC_y), Halbleitercarbonitride (z.B. SiC_xN_y) oder Metalle (z.B. Chrom) oder Gemische aus diesen Materialien in Frage. Plasmapolymere können aus einer Vielzahl von organischen und metallorganischen flüchtigen Verbindungen erzeugt werden. Auch Plasmapolymere können je nach den Beschichtungsbedingungen mit einer definierten Zug- oder Druckspannung abgeschieden werden. Beim plasmagestützten Sputterprozeß und bei der

Plasmapolymerisation erfolgt die Einstellung der Schichtspannung insbesondere durch eine Biasspannung, die am zu beschichtenden Glas anliegt. Diese Biasspannung am Substrat kann erzeugt werden durch das Anlegen einer Gleichspannung, einer niederfrequenten Spannung, einer mittelfrequenten Spannung oder einer hochfrequenten Spannung am Substrat.

Das Vakuum-Arc-Verfahren ist besonders gut geeignet, um Schichten mit hohen mechanischen Festigkeiten unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten zu erzielen.

Die Zug- oder Druckspannung der aufgetragenen Schicht liegt dabei im Bereich von 100 - 1000 MPa, vorzugsweise bei 200 - 600 MPa und besonders vorzugsweise bei 300 - 500 MPa. Das Glas kann dabei einseitig oder beidseitig beschichtet sein. Die Schichtdicke liegt, je nach Schichtmaterial bei 0,05 - 50 μm . Bei Plasmapolymeren und aufgesputterten Schichten liegt die Schichtdicke vorzugsweise im Bereich von 0,05 - 0,5 μm und besonders vorzugsweise bei 0,1 - 0,3 μm . Bei den aus flüssiger Phase aufgetragenen polymeren Schichten liegt die Schichtdicke im Bereich von 0,5 - 50 μm und in einer besonders bevorzugten Ausführung bei 1 - 10 μm .

In einer besonders bevorzugten Ausführung wird die Beschichtung direkt nach der Heißformgebung, also am Glasband, durchgeführt. Dadurch kann eine zusätzliche Erhöhung der Oberflächenfestigkeit erreicht werden. Weil das Glas sofort nach der Fertigung mit einer schützenden Schicht versehen wird und so z.B. Kratzer oder Korrosionserscheinungen an der Glasoberfläche verhindert werden.

Aufgrund der mechanischen Spannung im Schichtmaterial kommt der Haftung des Schichtmaterials auf dem Glas eine besondere Bedeutung zu. Ist diese Haftung zwischen Schicht und Glas zu gering, löst sich die Schicht

aufgrund der Schichtspannung vom Glas ab oder bekommt Risse. Für eine ausreichende Haftung der Schicht auf dem Glas ist es deshalb zweckmäßig, durch eine geeignete Vorbehandlung des Glases die Haftung der Schicht zu verbessern. Dies kann durch eine entsprechende Reinigung der

5 Glasoberfläche durch wässrige oder organische Lösungen erfolgen. Andere bekannte Verfahren zur Verbesserung der Haftfestigkeit von Beschichtungen aus Glas sind die Coronavorbehandlung, die Beflammung, die Plasmavorbehandlung im Vakuum, die UV-Vorbehandlung, die Ozonvorbehandlung, die UV/Ozon-Vorbehandlung. Zur Verbesserung der

10 Haftung von Siliconpolymeren werden außerdem spezielle Haftvermittler wie z.B. Silanole, Hexamethyldisilazan, Aminosilane oder auch Polydimethylphenylsiloxan eingesetzt.

Durch eine beidseitige flächige Beschichtung des Glases mit einer Schicht,

15 die unter Zug- oder Druckspannung steht, kann so z.B. die Oberflächenfestigkeit des Glases von 580 MPa auf 2.350 MPa erhöht werden, was im Bereich der intrinsischen Festigkeit liegt.

Wird nicht nur die Oberfläche eines ebenen Glassubstrates, sondern auch

20 die Kanten eines Glassubstrates mit einer Schicht versehen, die unter mechanischer Druck- oder Zugspannung steht, so erhöht sich dadurch die Oberflächen- und die Kantenfestigkeit. Dies ist insbesondere bei dünnen Glassubstraten von $< 0,3$ mm von Bedeutung, da dort die Kanten nicht mit den üblichen Kantenbearbeitungsverfahren geschliffen werden können.

25 Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können nun insbesondere dünne Gläser mit einer Dicke von kleiner als 0,3 mm, bevorzugt Gläser mit Dicken im Bereich von 0,03 - 0,2 mm gehärtet werden und sind so auch für die Anwendungen einzusetzen, bei denen sonst nur Gläser mit Dicken von

30 größer als 0,3 mm eingesetzt werden. Verwendet man zur Härtung des Glases nach dem erfindungsgemäßen Verfahren transparente und

wärmebeständige Materialien, so können diese Gläser als Substrate z.B. zur Herstellung von Displays wie LCDs oder PLEDs verwendet werden. So lassen sich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren stabile flexible Displays herstellen.

5

In einer besonders vorteilhaften Ausführung können diese Schichten nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zusätzlich zu ihrer festigkeitserhöhenden Wirkung noch weitere Funktionen erfüllen. Z.B. können sie zusätzlich als Diffusionssperre gegenüber leicht beweglichen Alkali-Ionen wirken oder als Reflexionsschichten für reflektive Displays.

10

Ist die Transparenz des Glassubstrats nicht erforderlich, so können auch metallische Schichten zum Erzeugen von Schichtspannungen verwendet werden. Besonders eignen sich Cr-Schichten, und Ta-Schichten in α -Modifikation, die bei niedrigen Prozeßdrücken ($< 4 \mu\text{bar}$) und hohen Abscheideleistungen abgeschieden werden.

15

Beim Sputtern von Cr oder Ta stellt man eine Zugspannung in der metallischen Schicht fest, die im wesentlichen vom Prozeßdruck während des Sputterns abhängt. Je niedriger der Prozeßdruck, desto höher die Zugspannung aufgrund der höheren kinetischen Energie der aufgetragenen Schichtmoleküle. Bei Prozeßdrücken $> 10 \mu\text{bar}$ wird die Schichtspannung verschwindend klein. Außerdem nimmt die Sputterrate aufgrund der geringeren Ionenenergie der Ar^+ -Ionen stark ab.

20

25

Eine weitere Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht bei der Herstellung von Datenträgern aus Glas, insbesondere sogenannten Hard Disks aus Glas. Um die mechanische Stabilität dieser Glas Hard Disks zu gewährleisten, werden diese meistens einer chemischen Härtung unterzogen. Diese chemische Härtung hat jedoch einige Nachteile wie z.B. lange Prozeßzeiten, Verschmutzung der Oberfläche. Deshalb müssen die

30

Glassubstrate für Hard Disks nach der chemischen Härtung poliert und gewaschen werden. Auch diese Prozesse sind sehr zeitaufwendig. Durch das erfindungsgemäße Verfahren sind diese Prozesse nicht mehr notwendig und das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gehärtete Glas kann ohne
5 weitere Vorbehandlungen zur Herstellung von Hard Disks eingesetzt werden.

Eine weitere Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht bei der Herstellung von Leiterplatten, bei denen anstelle von Glasgewebe, eine dünne Glasfolie mit der Dicke von 30 - 100 μm eingesetzt wird. Hierbei wird
10 durch die Beschichtung mit einem Epoxidharz und die nachfolgende Aushärtung durch Belichtung oder Wärme eine vorgespannte Schicht auf dem Glas erzeugt und so dessen Oberflächenfestigkeit erhöht. Anschließend wird auf das so behandelte Glas eine Kupferfolie auflaminiert und durch Strukturierung des Kupfers und Bestückung mit weiteren elektrischen
15 Komponenten der elektrische Schaltungsträger erzeugt. Die Oberflächenfestigkeit wird mit einem Ring-on-Ring Verfahren (ROR) in Anlehnung an DIN 52292 bzw. ENTWURF DIN 52300 gemessen. Die Meßapparatur besteht aus zwei konzentrischen Stahlringen, einem Stützring (Radius 20 mm) und einem Lastring (Radius 4 mm). Eine quadratische
20 Probe (50 mm x 50 mm) wird zwischen beide Belastungsringe gelegt und die Last auf das Glas über den oberen Lastring definiert erhöht. Es wird ein anisotroper Spannungszustand in der Dünnglasprobe erzeugt. Die Tests werden mit einer zeitlich linear ansteigenden Kraftwirkung durchgeführt, wobei eine kraftgesteuerte Streßrate von 2 MPa/s vorgegeben wird. Der
25 Streß wird so lange erhöht, bis das Glas bricht.

Für die Berechnung der Bruchspannungen werden nichtlineare Kraft-Spannungszusammenhänge berücksichtigt. Die Bruchspannungen werden in der Einheit MPa angegeben und gemäß DIN 55303-7 ausgewertet. Die
30 aus diesem Schätzverfahren berechneten Werte werden dann als Festigkeitswerte der getesteten Gläser angegeben.

Zur Bestimmung von Schichtspannungen in metallischen oder oxidischen Dünnschichten stehen verschiedene Meßmethoden zur Verfügung. Relativ einfach erfolgt diese Messung über die Verbiegung eines dünnen Glasstreifens, der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren beschichtet wird. Aus den mechanischen Grunddaten des Glases, dessen Geometrie, der gemessenen Verbiegung und der Schichtdicke wird die mechanische Schichtspannung berechnet. Das Verfahren ist in den Schriften

E.I. Bromley, J.N. Randall, D.C. Flanders and R.W. Mountain,
"A Technique for the Determination of Stress in Thin Films"
J. Vac. Sci. Technol. B 1 (4), Oct.-Dec. 1983, S. 1364-1366

und

H. Guckel, T. Randazzo and D.W. Burns
"A Simple Technique for the Determination of Mechanical Strain in Thin Films with Applications to Polysilicon",
J. Appl. Phys. 57 (5), March 1985, S. 1671-1675
beschrieben.

Ausführungsbeispiele

20

1. Beschichtung mit Polyvinylalkohol direkt am Glaszug

Es wurde alkalifreies Borosilikatglas des Glastype AF 37 der Firma Schott mit einer Dicke von 700 μm mit Polyvinylalkohol (Mowiol der Firma Clariant; 10%ig in H_2O gelöst,) während des Glasziehprozesses (Down-Draw) beschichtet. Die Glastemperatur betrug ca. 80°C, als der Polyvinylalkohol (Viskosität 1100 mPas) beidseitig (Ober- und Unterseite) aufgesprüht und bei 180°C in einem Ofen ca. 15 sec. getrocknet wurde, während des On-line Prozesses. Die Zugspannung betrug 0,6 GPa, die Schichtdicke 10 μm . Die Oberflächenfestigkeit des selben Glases ohne Beschichtung betrug 512

30

MPa, während das Glas mit der oben erwähnten Beschichtung intrinsische Festigkeit hatte, die mit 2.350 MPa gemessen wurde.

2. Beschichtung von Glassubstraten mit Polyvinylalkohol

5

Es wurde alkalihaltiges Borosilikatglas (D 263 der Firma Schott Displayglas GmbH) Größe 100 x 100 mm und der Dicke 0,4 mm mit einem Polyvinylalkohol (Mowiol der Fa. Clariant, 16%ig in H₂O) bei Raumtemperatur mit einem Schleuderverfahren (2000 min⁻¹, Viskosität 250 mPas) beschichtet und bei 180°C 10 min. getrocknet. Die Schichtdicke betrug 20 µm. Bei einseitiger Beschichtung betrug die Oberflächenfestigkeit 706 MPa (bei einer Zugspannung von 0,2 GPa) und bei zweiseitiger Beschichtung (Tauchverfahren) 924 MPa (Zugspannung 0,26 GPa). Die unbeschichteten Proben hatten eine Oberflächenfestigkeit von 579 MPa.

15

3. Beschichtung von Glassubstraten mit einem Silicon-Elastomer

Es wurde alkalihaltiges Borosilikatglas (D 263 der Firma Schott Displayglas GmbH, Größe 100 x 100 mm) der Dicke 0,2 mm mit einem Polydimethylsiloxan (Elastosil® der Firma Wacker) mit einem Tauchverfahren (Viskosität 70.000 mPas, Ziehgeschwindigkeit 50 cm/min) beschichtet und bei 180°C 10 min. getrocknet. Die Schichtdicke betrug 40 µm, die Weiterreißfestigkeit des Polymers liegt bei 12 N/mm. Die Zugspannung betrug 0,14 GPa, während die Oberflächenfestigkeit 722 MPa aufwies. Die unbeschichtete Referenz hatte Oberflächenfestigkeiten von 404 MPa.

25

4. Beschichtung mit einem Siliconharz

Es wurde alkalihaltiges Borosilikatglas (D 263 der Firma Schott Displayglas GmbH, Format 100 x 100 mm) der Dicke 0,1 mm mit einem Alkylphenylsiliconharz Silres® (40% Lösung in Xylol) der Firma Wacker

30

einseitig beschichtet mit einem Schleuderverfahren (4000 min^{-1} , Viskosität 60 mPas) und bei 200°C 15 min. gestrocknet. Die Schichtdicke der Proben betrug $8,7 \text{ }\mu\text{m}$. Die Zugspannung betrug $0,21 \text{ GPa}$ und die Oberflächenfestigkeit 733 MPa , während die unbeschichteten Proben eine Oberflächenfestigkeit von 426 MPa aufwiesen.

5. Beschichtung mit einem $\text{SiC}_x\text{O}_y\text{H}_z$ -Plasmapolymer

Mit einem Niederdruckplasma-Verfahren wurde Borosilikatglas (D 263 der Firma Schott Displayglas GmbH, Glasdicke $0,4 \text{ mm}$, Format $200 \times 200 \text{ mm}$) mit Hexamethyldisiloxan (HMDSO) als Monomer beschichtet. Hierbei wurde ein Parallelplattenreaktor verwendet, wobei die untere Elektrode mit einem Hochfrequenzgenerator ($13,56 \text{ MHz}$) verbunden wurde. Die angelegte HF-Leistung an der Elektrode betrug 300 Watt , die ebenfalls an dieser Elektrode anliegende Bias-Spannung lag bei -300 V . Nach 30 Minuten betrug die Schichtdicke $0,6 \text{ }\mu\text{m}$. Es wurde eine SiC_xO_y -Schicht erzeugt, die eine Druckspannung von $0,3 \text{ GPa}$ hatte. Die Oberflächenfestigkeit der beschichteten Proben betrug 1420 MPa , während die unbeschichteten Proben eine Oberflächenfestigkeit von 579 MPa besaßen.

6. Beschichtung mit einem $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{H}_z$ -Plasmapolymer

Borosilikatglas (D 263 von Schott Displayglas GmbH, Format $150 \times 150 \text{ mm}$, $400 \text{ }\mu\text{m}$ Dicke) wurde mit einem Hochfrequenz-Niederdruckplasma in einem Parallelplattenreaktor eine $0,42 \text{ }\mu\text{m}$ dünne $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{H}_z$ -Schicht aus Tetramethylsilan (TMS) und Stickstoff erzeugt. Die Abscheidungsdauer betrug 20 Minuten. Der Druck lag bei $0,11 \text{ mbar}$. Es wurde ein Flow von 5 sccm (Standardcubiccentimeter pro Minute) TMS und 24 sccm Stickstoff eingestellt. Der Prozeßdruck lag bei $0,2 \text{ mbar}$. Die Druckspannung der Plasmapolymerschicht betrug $0,6 \text{ GPa}$. Die Oberflächenfestigkeit betrug

1120 MPa, während die unbeschichteten Proben eine Oberflächenfestigkeit von 579 MPa hatten.

7. D 263-Glas / Siliconharz-/ Silicon-Elastomer-Verbund

5

Verwendet wird eine Glasfolie der Größe 100 x 100 mm des Glastype D 263 (Firmenschrift der Fa. Schott-Desag) als Glassubstrat mit einer Dicke von 100 μm , das mit dem Down-Draw-Verfahren hergestellt wird. Die Festigkeit dieser Glassubstrate beträgt ca. 470 MPa. Das Glassubstrat wird mit einem Schleuderverfahren (5000 1/min) mit einem Methylphenylsiliconharz (Produktname Silres® der Fa. Wacker-Chemie GmbH, Siliconharz/Xylollösung Masseverhältnis 1:3) beschichtet und anschließend bei 220°C 15 min in einem Umluftofen getrocknet. Die Schichtdicke beträgt 4,5 μm , die Zugspannung 0,21 GPa und die Oberflächenfestigkeit ca. 980 MPa. Da die Siliconharze eine geringe chemische Beständigkeit u.a. gegenüber Ketonen aufweisen, wird eine zweite Schicht aufgetragen. Die Siliconharz-beschichteten Glassubstrate werden mit einem Silicon-Polymerfilm auf Basis von Polydimethylsiloxan (Produktname Elastosil® der Fa. Wacker-Chemie GmbH, Viskosität 70000 mPas) mit einem Schleuderverfahren (5000 1/min) beschichtet und bei 200°C 20 min in einem Umluftofen getrocknet. Die Schichtdicke beträgt 45 μm . Mit der ersten Beschichtung wurde die Festigkeit deutlich erhöht, und durch die zweite Beschichtung wurde die chemische Beständigkeit insbesondere gegenüber Ketonen verbessert.

25

8. Beschichtung mit einer amorphen Siliciumnitridschicht mittels Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD)

Substrat: AF45 0,7 mm x 400 x 400 mm von Schott Displayglas

30

	Anlage:	PI/PE-CVC-Reaktor Horizontalanordnung mit Plasmakäfig
	Plasmaanregungsfrequenz:	13,56MHz
	Plasmaleistung:	40W
5	Temp.:	T=300°C
	Precursorgase:	SiH ₄ 65sccm, NH ₃ 280sccm
	Trärgase:	N ₂ 800sccm, H ₂ 178sccm
	Prozeßdruck:	890 µbar
	Schichtdicke:	~ 450 nm
10	Schichtspannung:	$\sigma_s \approx -345 \dots -380 \text{ MPa}$
	Oberflächenfestigkeit ohne Beschichtung:	$\sigma_o \approx 540 \text{ MPa}$
	Oberflächenfestigkeit mit Beschichtung:	$\sigma_{os} \approx 950 \text{ MPa}$

15

**9. Beschichtung mit einer Siliciumoxidschicht (SiO₂) durch
Aufstäuben (Sputtern, PVD, Phys. Vapor Deposition)**

20	Substrat:	D263 0,4 x 400 x 400 mm ³ von Schott Displayglas GmbH
	Anlage:	Vertikale In-Line Sputteranlage mit wassergekühlter Magnetronkathode und HF-Plasmaerzeugung
25	Quelle:	2 x lineare wassergekühlte Magnetronkathoden 488 mm breit mit Zwischenkühlzone Volloxydiertes Quarzglas target
	Plasmaanregungsfrequenz:	13,56 MHz
	Plasmaleistung:	2500W
30	Substrattemperatur:	250°C
	Trärgase:	Ar 40sccm, Kr 5sccm, O ₂ x sccm

15

Fahrgeschwindigkeit: 0,1m/min
 Prozeßdruck: 2,9 μ bar
 Schichtdicke: \sim 280 nm

5 Schichtspannung: $\sigma_s \approx -180 \dots -250$ MPa

Oberflächenfestigkeit ohne Beschichtung: $\sigma_o \approx 579$ MPa

Oberflächenfestigkeit mit Beschichtung: $\sigma_{os} \approx 722$ MPa

10

10. Beschichtung von Glassubstraten mit Aluminiumoxid (AlO_x) durch Aufstäuben (Sputtern, AVD Phys. Vapor Deposition)

15 Substrat: D263 0,4 x 400 x 400 mm³
 Anlage: Vertikale In-Line Sputteranlage mit wassergekühlter Magnetronkathode und HF-Plasmaerzeugung
 Quelle: 2x lineare Magnetronkathode 488 mm breit
 20 Al₂O₃-Target
 Plasmaanregungsfrequenz: 13,56 MHz
 Plasmaleistung: 2x2500 W
 Trägergase: Ar 50sccm, Kr 5sccm, O₂ 5sccm
 Substrattemperatur: 250°C
 25 Fahrgeschwindigkeit: 0,15m/min
 Prozeßdruck: 3,2 μ bar
 Schichtdicke: \sim 280 nm

Schichtspannung: $\sigma_s \approx -250 \dots -330$ MPa

30

Oberflächenfestigkeit ohne Beschichtung: $\sigma_o \approx 579$ MPa

Oberflächenfestigkeit mit Beschichtung: $\sigma_{0S} \approx 754 \text{ MPa}$

11. Aufbringen von Cr durch Sputtern im Magnetron-Feld

5	Substrat:	AF 45 0,7 mm Dicke 400 mm Glasbandbreite von Schott Displayglas
	Anlage:	Vertikale In-Line Sputteranlage mit wassergekühlter Magnetronkathode und DC-Plasmaerzeugung
10	Quelle:	Lineare Magnetronkathode 488 mm breit Cr-Target
	Plasmaanregungsfrequenz:	13,56 MHz
	Plasmaleistung:	4 kW
	Tränergase:	Ar 40 sccm
15	Prozeßdruck:	2,6 μbar , Druckerhöhung zur Plasmazündung auf $\sim 15 \mu\text{bar}$
	Schichtdicke:	$\sim 400\text{nm}$
	Schichtspannung:	$\sigma_s \approx - 350 \dots - 400 \text{ MPa}$
20	Oberflächenfestigkeit ohne Beschichtung:	$\sigma_0 \approx 515 \text{ MPa}$
	Oberflächenfestigkeit mit Beschichtung:	$\sigma_{0S} \approx 1520 \text{ MPa}$

12. Beschichtung von Glassubstraten mit Aluminiumoxid (Al_2O_3) durch Aufdampfen im e-Beam-Verfahren

25	Substrat:	D263 0,4 x 50 mm x 50 mm
	Anlage:	Vakuumbedampfungsanlage mit Planetenabhängung
30	Quelle:	Balzers e-Beam auf Al_2O_3 , Quellabstand 450 mm

Restgasdruck: 10^{-5} mbar

Schichtdicke: ~ 300 nm

Schichtspannung: $\sigma_s \approx 225 - 255$ MPa (Druckspannung)

5

Oberflächenfestigkeit ohne Beschichtung: $\sigma_o \approx 404$ MPa

Oberflächenfestigkeit mit Beschichtung: $\sigma_{os} \approx 631$ MPa

13. Beschichtung von Glassubstraten mit Siliconharzen

10

Es wurde ein alkalihaltiges Borosilikatglas (D263 T der Firma Schott Displayglas GmbH, Format 100 x 100 mm) der Dicke 0,1 mm mit einem methylgruppenhaltigen Polysiloxan Silres® der Firma Wacker in Xylol gelöst (55 % Lösung) und filtriert. Anschließend wird eine 5%ige Lösung von F 100 (Fa. Wacker) in Xylol zur schnelleren Vernetzung der Polysiloxanlösung
15 zugefügt und mit einem Magnetrührer verrührt. Die Gläser werden mit der Polymerlösung mit einem Schleuderverfahren (1000 min^{-1}) beschichtet und bei 230° C 60 min in einem Umluftofen getrocknet. Die Schichtdicke der Probe betrug $5,3 \mu\text{m}$. Die Zugspannung betrug 0,19 GPa und die
20 Oberflächenfestigkeit 814 MPa, während die unbeschichteten Proben eine Oberflächenfestigkeit von 426 MPa aufwiesen.

14. Beschichtung von Glassubstraten mit Acrylat-Epoxy-Polymergemisch

25

Es wurde ein alkalihaltiges Borosilikatglas (D263 der Firma Schott Displayglas GmbH, Format 100 x 100 mm) der Dicke 0,1 mm mit einem Polymergemisch aus Polyacrylat und Polyepoxid der Firma Clariant
30 zweiseitig beschichtet (Schleuderverfahren 800 min^{-1}) und bei 230° C 30 min in einem Umluftofen getrocknet. Die Schichtdicke der Probe betrug $3,5 \mu\text{m}$, die Zugspannung 0,18 GPa und die Oberflächenfestigkeit 790 MPa,

während die unbeschichteten Proben eine Oberflächenfestigkeit von 426 MPa aufwiesen.

15. Beschichtung mit Polurethanharz

15.1 2-K-System

Es wurde ein alkalihaltiges Borosilikatglas (D263 der Firma Schott Displayglas GmbH, Größe 100 x 100 mm) der Dicke 0,2 mm mit einem Polyurethanlack (Desmodur/Desmophen, Fa. Bayer) im Spin-Coat Verfahren beschichtet. Die Viskosität des Harzsystems wurde mit einem unpolaren Lösungsmittel so eingestellt, daß bei einer Drehzahl von 2000 Rpm eine Schichtdicke von 5 μm resultierte. Das System wurde 10 min bei 120° ausgehärtet. Die Zugspannung betrug 0,17 GPa und die Oberflächenfestigkeit 683 MPa, während die unbeschichteten Proben eine Oberflächenfestigkeit von 404 MPa aufwiesen.

15.2 1-K-System

Es wurde ein alkalihaltiges Borosilikatglas (D263 der Firma Schott Displayglas GmbH, Größe 300 x 400 mm) der Dicke 0,2 mm mit dem 1-K-PU-Lack Coetrans (Fa. Coelan) im Sprühverfahren beschichtet. Der Lack wurde mit MIBK auf einen Festkörpergehalt von 20 % verdünnt. Der Lack wurde mit einer Luftzerstäuberdüse aufgetragen (Luftdruck 2 bar), die Schichtdicke betrug 20 μm . Die Beschichtung härtet bei Raumtemperatur durch Reaktion mit Luftfeuchtigkeit innerhalb 1 h aus. Die Proben hatten eine Zugspannung von 0,15 GPa und eine Oberflächenfestigkeit von 679 MPa, während die unbeschichteten Proben eine Oberflächenfestigkeit von 404 MPa aufwiesen.

15.3 Beschichtung mit wässrigen PU-System

Es wurde ein alkalihaltiges Borosilikatglas (D263 der Firma Schott Displayglas GmbH, Größe 100 x 100 mm) der Dicke 0,2 mm mit dem wässrigen Lacksystem Hydroglasur (Fa. Diegel) im Sprühverfahren

beschichtet. Der Sprühdruck betrug 3 bar, der Düsendurchmesser 0,8 mm. Je nach Auftrag wurden Schichtstärken zwischen 5 und 15 μm erhalten, wobei die Zugspannung 0,18 GPa und die Oberflächenfestigkeit 752 MPa betrug, während die unbeschichteten Proben eine Oberflächenfestigkeit von 404 MPa aufwiesen.

16. Beschichtung mit Epoxid-Harz

Es wurde ein alkalihaltiges Borosilikatglas (D263 der Firma Schott Displayglas GmbH, Größe 100 x 100 mm) der Dicke 0,2 mm mit dem 2 K-Epoxid Stycast 1269 A (Fa. Grace) im Spin-Coat-Verfahren (1500 s^{-1}) beschichtet und 3 h bei 120° ausgehärtet. Die Schichtdicke betrug 7,2 μm ; die Zugspannung 0,18 GPa und die Oberflächenfestigkeit 748 MPa (Oberflächenfestigkeit der unbeschichteten Referenz 404 MPa).

17. Beschichtung mit Silikon-Elastomer (platinkatalysiert-additionsvernetzend)

Es wurde ein alkalihaltiges Borosilikatglas (D263 der Firma Schott Displayglas GmbH, Größe 100 x 100 mm) der Dicke 0,2 mm mit einem additionsvernetzendem Silikon im Spin-Coat-Verfahren (1300 s^{-1}) beschichtet. Die Beschichtungslösung hatte folgende Rezeptur:

10,0 g Vinylsiloxan

0,4 g Vernetzer

0,1 g Platin-Katalysator

5,0 g Ethylacetat

Nach dem Aufschleudern wurde die Beschichtung unter einem IR-Strahlenfeld innerhalb von 5 sec ausgehärtet und es wurde eine Schichtdicke von 9,7 μm erreicht. Die Zugspannung der beschichteten Proben betrug 0,19 GPa und die Oberflächenfestigkeit 783 MPa, während

die unbeschichteten Proben eine Oberflächenfestigkeit von 404 MPa aufwiesen.

18. Beschichtung mit UV-aushärtenden Systemen

5

Es wurde ein alkalihaltiges Borosilikatglas (D263 der Firma Schott Displayglas GmbH, Größe 100 x 100 mm) der Dicke 0,2 mm mit UV-aushärtenden Lacksystemen im Spin-Coat-Verfahren (1300 s^{-1}) beschichtet.

10

Die Lacksysteme waren zum einen auf Acrylat- und zum anderen auf Epoxidbasis. Die Aushärtung dieser Lacksysteme erfolgte mit einer Fusionlampe (Lampentyp H) und einer Leistung von 180 W/cm^2 , die mit einer Geschwindigkeit von 6 m/min über die beschichteten Proben geführt wurde. Die Dicke der Acrylatbeschichtung betrug $7,6\text{ }\mu\text{m}$ (Zugspannung 0,2 GPa, Oberflächenfestigkeit 658 MPa). Die Oberflächenfestigkeit der

15

20

Patentansprüche

1. Glaskörper mit erhöhter Festigkeit;
 - 1.1 umfassend einen Grundkörper aus Glas sowie wenigstens eine auf
5 diesen aufgebraute Schicht;
 - 1.2 wenigstens eine Schicht steht unter einer Druckspannung oder einer Zugspannung.
2. Glaskörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
10 die Druck- oder Zugspannung im Bereich von 100 bis 1000 MPa liegt.
3. Glaskörper nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Schichtmaterial aus organischen oder anorganischen Materialien oder aus einem Gemisch oder einer Verbindung von organischen und
15 anorganischen Materialien besteht.
4. Glaskörper nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die unter Spannung stehende Schicht die Oberfläche des
20 Glaskörpers ganz oder teilweise bedeckt.
5. Glaskörper nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Grundkörper als Flachglas, gebogenes Flachglas oder als
25 Behälterglas vorliegt.
6. Glaskörper nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicke des Grundkörpers im Bereich von 10 bis 1.500 μm liegt.
7. Glaskörper nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß
30

der Grundkörper flexibel ist und die Dicke des Glases im Bereich von 10 bis 200 μm liegt.

- 5 8. Glaskörper nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Glaskörper zwei oder mehrere Schichten umfaßt, wobei wenigstens eine der zwei oder mehreren Schichten zum Schutz der unter Spannung stehenden Schicht bzw. Schichten aufgebracht wird.
- 10 9. Verfahren zum Herstellen eines Glaskörpers gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, gekennzeichnet durch die folgenden Verfahrensschritte:
- 15 9.1 eine oder mehrere Schichten wird bzw. werden durch Tauchen, Aufschleudern, Aufwalzen oder Aufsprühen von organischen Polymeren, anorganischen Materialien oder organisch modifizierten keramischen Materialien mittels Sol-Gel Technik auf das Glas aufgebracht;
- 20 9.2 wenigstens eine Schicht wird zum Einstellen der erforderlichen Schichtspannung nachbehandelt.
- 25 10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht aus einem Polymer besteht, dessen Weiterreißfestigkeit mindestens 10N/mm beträgt.
- 30 11. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Nachbehandlung durch thermische Trocknung, elektromagnetische Strahlung, UV-Behandlung, UV/Ozonbehandlung, Coronabehandlung, Elektronenstrahlen, Beflammung erfolgt.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß

die Beschichtung im Vakuum unter Verwendung von physikalischen Aufdampf- oder Sputterprozessen erfolgt.

- 5 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß
die Beschichtung durch plasmaunterstützte Abscheidung aus der Gasphase, durch Plasmapolymerisation bzw. durch ein Plasma-Arc-Verfahren erfolgt.
- 10 14. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß
Metalle, Halbleiter, Metalloxide, Halbleiteroxide, Metallnitride, -carbonitride, -oxynitride, -oxycarbide, Halbleiternitride, -carbonitride, -oxynitride, -oxycarbide oder Gemische und Verbindungen aus diesen
15 Materialien eingesetzt werden.
15. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß
als Ausgangsmaterialien flüchtige Metallverbindungen oder flüchtige organische oder metallorganische Verbindungen eingesetzt werden.
- 20 16. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß
die Schichtspannung durch einen Bias, erzeugt durch Anlegen von Gleichspannung oder Wechselspannung am Substrat, eingestellt
25 wird.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung und Nachbehandlung unmittelbar nach der Heißformgebung erfolgt.
- 30 18. Displays hergestellt mit Glassubstraten nach den Ansprüchen 1 bis 16.

19. Hard Disks hergestellt mit Glassubstraten nach den Ansprüchen 1 bis 16.
- 5 20. Elektrische Schaltungsträger hergestellt mit Glassubstraten nach den Ansprüchen 1 bis 16.
- 10 21. Gehärtetes Flachglas nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung auf mindestens einer Seite weitere Funktionsmerkmale erfüllt.
22. Gehärtetes Flachglas nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung auf mindestens einer Seite als Entspiegelungsschicht wirkt.
- 15 23. Gehärtetes Flachglas nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung auf mindestens einer Seite als Reflexions- oder Absorptionsschicht wirkt.
- 20 24. Gehärtetes Flachglas nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung auf mindestens einer Seite als Diffusionssperre wirkt.
- 25 25. Gehärtetes Flachglas nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung auf mindestens einer Seite als photoempfindliche Schicht wirkt.
26. Gehärtetes Flachglas nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung auf mindestens einer Seite als Polarisator wirkt.

27. Gehärtetes Flachglas nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung auf mindestens einer Seite zur Informationsspeicherung dient.

